

(2)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11263954 A**

(43) Date of publication of application: 28.09.99

(51) Int. Cl.  
**C09J121/00**  
**C08K 5/36**  
**C08L 21/00**  
**C09J 11/02**

(21) Application number: 10066374

(22) Date of filing: 17.03.98

(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP JAPAN**  
**ENERGY CORP**

(72) Inventor: **UCHINO OSAMU**  
**IMORI TORU**  
**YOSHIDA MIZUHO**

(54) **ADHESION ACCELERATOR COMPOSITION AND  
ADHESIVE RUBBER COMPOSITION  
COMPOUNDED WITH THE SAME**

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesion accelerator composition advantageous in terms of safety and profitability and giving a stable high adhesive force.

SOLUTION: This adhesion accelerator composition contains an organic compound having at least two SX groups in the molecule (X is H, Na, K, Zn, SO<sub>3</sub>, Na or SO<sub>3</sub>K, wherein X may be same or different in the same molecule) and an organic molybdenum compound.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-263954

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 121/00

C 0 9 J 121/00

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/36

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

C 0 9 J 11/02

C 0 9 J 11/02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-66374

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月17日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 内野 修

埼玉県東大和市南郷6-21-2

(72) 発明者 伊森 徹

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 杉村 曉秀 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着促進剤組成物およびこれを配合した接着性ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 安全性、経済性の点で有利で、かつ安定した高接着力を得る。

【解決手段】 分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物(式中、XはH、Na、K、Zn、SO<sub>3</sub>Na、またはSO<sub>3</sub>Kを示し、Xは同一分子内で同じでも異なってもよい。)、および有機モリブデン化合物を含有してなることを特徴とする接着促進剤組成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物（式中、XはH、Na、K、Zn、 $\text{SO}_3\text{Na}$ 、または $\text{SO}_3\text{K}$ を示し、Xは同一分子内で同じでも異なってもよい。）、および有機モリブデン化合物を含有してなることを特徴とする接着促進剤組成物。

【請求項2】 請求項1記載の接着促進剤組成物の前記成分に加えて、さらに含水無機塩を含有してなることを特徴とする接着促進剤組成物。

【請求項3】 前記有機モリブデン化合物中のモリブデンと前記SX基含有有機化合物とのモル比が0.01~100であることを特徴とする請求項1記載の接着促進剤組成物。

【請求項4】 前記有機モリブデン化合物中のモリブデンと前記SX基含有有機化合物とのモル比、および含水無機塩中の水と前記SX基含有有機化合物とのモル比がそれぞれ0.01~100であることを特徴とする請求項2記載の接着促進剤組成物。

【請求項5】 イ) 天然ゴムおよび合成ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分、  
ロ) 請求項1~4のうちいずれか1項に記載の接着促進剤組成物、および  
ハ) 硫黄、を配合してなることを特徴とする接着性ゴム組成物。

【請求項6】 ゴム成分100gに対して、請求項1または3記載の接着促進剤組成物がその成分である分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物のモル数と有機モリブデン化合物中のモリブデンのモル数との合計で $1.0 \times 10^{-4}$ ~ $2.0 \times 10^{-2}$ モル配合されてなることを特徴とする請求項5記載の接着性ゴム組成物。

【請求項7】 ゴム成分100gに対して、請求項2または4記載の接着促進剤組成物がその成分である分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物のモル数と有機モリブデン化合物中のモリブデンのモル数と含水無機塩中の $\text{H}_2\text{O}$ のモル数との合計で $1.0 \times 10^{-4}$ ~ $2.0 \times 10^{-2}$ モル配合されてなることを特徴とする請求項5記載の接着性ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、接着促進剤組成物およびこれを配合した接着性ゴム組成物に関し、特に、黄銅めっきが施されたスチールコードと、該スチールコードのコーティングゴムとの接着促進に適した接着促進剤組成物およびこれを配合した接着性ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車タイヤ、コンベヤベルト等の性能を向上させるため、一般に、スチールコードを補強材として使用している。かかるスチールコードには、ゴムとの接着力を高め、その補強効果を高めるために、黄銅メ

ッキが施されている。一方、ゴム組成物には、ゴムとスチールコードとの接着力を高めるため、接着促進剤として、有機酸のコバルト塩を配合している。しかし、コバルトは安全性に問題があり、また高コストである上に、有機酸のコバルト塩を使用した場合には、加硫直後の接着性には優れるものの、耐熱老化接着性に劣るという不都合があった。しかしながら、有機酸のコバルト塩に代えて、他の有機酸の金属塩を配合した場合には、加硫直後の接着力が劣り、コバルトに代わる有機酸の金属塩は実用化に至っていないのが実状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、安全性、経済性の点で有利で、かつ安定した高接着力を有する接着促進剤組成物およびこれを配合した接着性ゴム組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の接着促進剤組成物は以下の構成とする。

(1) 分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物（式中、XはH、Na、K、Zn、 $\text{SO}_3\text{Na}$ 、または $\text{SO}_3\text{K}$ を示し、Xは同一分子内で同じでも異なってもよい。）、および有機モリブデン化合物を含有してなることを特徴とする。

(2) (1)記載の接着促進剤組成物の前記成分に加えて、さらに含水無機塩を含有してなることを特徴とする。

(3) (1)記載の接着促進剤組成物において、前記有機モリブデン化合物中のモリブデンと前記SX基含有有機化合物とのモル比が0.01~100であることを特徴とする。

(4) (2)記載の有機モリブデン化合物中のモリブデンと前記SX基含有有機化合物とのモル比、および含水無機塩中の水と前記SX基含有有機化合物とのモル比がそれぞれ0.01~100であることを特徴とする。また、本発明の接着性ゴム組成物は以下の構成とする。

(5) イ) 天然ゴムおよび合成ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分、ロ) 請求項1~4のうちいずれか1項に記載の接着促進剤組成物、およびハ) 硫黄、を配合してなることを特徴とする。

(6) (5)記載の接着性ゴム組成物において、ゴム成分100gに対して、(1)または(3)記載の接着促進剤組成物がその成分である分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物のモル数と有機モリブデン化合物中のモリブデンのモル数との合計で $1.0 \times 10^{-4}$ ~ $2.0 \times 10^{-2}$ モル配合されてなることを特徴とし、好ましくは、硫黄は3~8g配合される。

(7) (5)記載の接着性ゴム組成物において、ゴム成分100gに対して、(2)または(4)記載の接着促進剤組成物がその成分である分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物のモル数と有機モリブデン

化合物中のモリブデンのモル数と含水無機塩中の $H_2O$ のモル数との合計で $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ モル配合されてなることを特徴とし、好ましくは、硫黄は3～8g配合される。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

(1) 本発明の接着促進剤組成物については以下のとおりである。

a) 分子内に-SX基を少なくとも2個有する有機化合物(式中、XはH、Na、K、Zn、 $SO_3Na$ 、または $SO_3K$ を示し、分子内で異なってもよい。)としては、トリアジントリチオール、トリアジントリチオールモノナトリウム塩、トリアジントリチオールモノカリウム塩、トリアジントリチオールモノ亜鉛塩、チアジアゾールジチオール、チアジアゾールジチオールモノナトリウム塩、チアジアゾールジチオールモノカリウム塩、チアジアゾールジチオールモノ亜鉛塩、ヘキサメチレン-1, 6-ビスチオ硫酸ナトリウム・ニ水和物、ヘキサメチレン-1, 6-ビスチオ硫酸カリウム・ニ水和物等を例示できる。

b) 有機モリブデン化合物の化合物形態は、特に限定されず、モリブデンジチオオホスフェート(Mo-DTP)あるいはモリブデンジチオカーバメート等のリンや窒素を含む有機モリブデン硫黄化合物、さらに有機酸のモリブデン塩等を例示できる。有機酸としては、特に限定されず、飽和、不飽和、あるいは直鎖、分岐鎖を問わない。さらに、ナフテン環やベンゼン環等を有するかさ高い脂肪酸であってもよい。具体的には、ネオデカン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、ロジン、トール油酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等を例示できる。また、かかる有機酸は金属が多価の場合は一部をホウ酸などのホウ素を含有する化合物と置換することもできる。

c) 含水無機塩としては、 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $NaSO_4 \cdot 10H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Li_3PO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn_4(P_2O_7)_3 \cdot 14H_2O$ 、 $CoCO_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 、 $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ 、 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 等を例示できる。このような含水無機塩を配合した場

合、含まれる $H_2O$ が放出されることで、含水率の比較的低い合成ゴムを配合したり、空気が乾燥する冬季であっても、水分を確保することができ、接着力の低下を回避できるものと考えられる。また、加硫直後の接着力、すなわち、初期接着力の向上に有効である。また、接着促進剤組成物の成分として、SX基含有有機化合物および有機モリブデン化合物を含有する場合には、前記有機モリブデン化合物中のモリブデンと前記SX基含有有機化合物とのモル比が0.01～100であると好ましいが、これは、0.01未満では効果が得られず、100を超えると効果はそれほど変わらないにもかかわらず、コストアップとなり、経済的な観点から不都合だからである。また、接着促進剤組成物の成分として、さらに含水無機塩を含有する場合には、さらに含水無機塩中の水と前記SX基含有有機化合物とのモル比が0.01～100であると好ましいが、これは、0.01未満では効果が得られず、100を超えると水分が多くなり過ぎ、接着性が落ちることがあるからである。

【0006】(2) 本発明の接着性ゴム組成物については以下のとおりである。ゴム成分としては、天然ゴムおよび合成ゴムのうち少なくとも1種が選択されるが、合成ゴムとしては、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、好ましくは、臭素化ブチルゴム、パラメチルスチレン基を有するブチルゴム(具体的には、イソブチレンとp-ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、イソブレンゴム等を例示できる。なお、接着特性およびゴム破壊特性の観点から、ゴム成分のうち、天然ゴムおよび合成イソブレンゴムのうち少なくとも1種が50重量%以上であると好ましい。また、接着促進剤組成物に関しては、上記のとおりであり、ゴム成分に対する配合割合は、接着促進剤組成物の配合量が、所定の下限値未満の場合は効果が得られず、所定の上限値を超えた場合は得られる効果に対してコストアップとなるからである。さらに、硫黄は、ゴム成分100gに対して、3～8gであることが好ましいが、これは、3g未満では、接着力発現の元となる $Cu_xS$ の生成に十分な硫黄を供給できず、接着力が低下し、8g超過では、 $Cu_xS$ が過剰に生成するため、肥大化した $Cu_xS$ の凝集破壊が起こり、接着力が低下し、さらに、ゴム物性としての耐熱老化性も低下するからである。

【0007】さらに、本発明では、上記成分の他に、ゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。具体的には、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類、メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール類、N、N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチ

ウラム類などの加硫促進剤、酸化亜鉛等の加硫促進助剤、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン等のアミン類などの老化防止剤等である。これらのうち、カーボンブラックやシリカなどの充填剤は加硫ゴムの引っ張り強さ、破断強度、モジュラス、硬さなどの増加、および耐摩耗性、引っ張り抵抗性の向上などの補強剤として知られており、酸化亜鉛は脂肪酸と錯化合物を形成し、加硫促進効果を高める加硫促進助剤として知られている。また、本発明の接着性ゴム組成物と接着されるスチールコードは、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する合金でメッキ処理されていることが好ましく、とくに好ましくは黄銅めっき処理が施されていることである。スチールコードの黄銅メッキ中のCu含有率が75重量%以下、好ましくは55～70重量%で、良好で安定な接着が得られる。なお、コードの撚り構造は特に制限されるものではない。さらに、本発明にかかる接着剤組成物およびこれを配合した接着性ゴム組成物の製造法は、常法による。

## 【0008】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明する。表記1載の配合に従いゴム組成物を調製し、さらに、下記のようにしてコード補強ゴムを作製し、下記の方法により試験し、結果を同じ表中に記載する。また、接着性は、ゴム練り日の季節、天候等に左右されるため、同じ配合であっても、ゴム練り日が異なれば、接着性は異なることがある。本実施例においては、各例共、同じゴム練り日である。

## (1) 引張試験

各ゴム組成物について、160℃×20分間の条件で加硫したサンプルを作製した後、JIS K 6301-1995に準拠して、引張試験を行い、100%伸長時の引張応力 ( $M_{100}$ ) および切断時の伸び ( $E_B$ ) を測定した。

## (2) 接着試験

黄銅メッキ (Cu: 63重量%, Zn: 37重量%) したスチールコード (1×5構造、素線径0.25mm) を12.5mm間隔で平行に並べ、このスチールコードを両側から各ゴム組成物からなるシートでコーティングして、これを160℃×20分間の条件で加硫し、厚さ12.5mmのサンプルを作製し、下記の各条件にて、ASTM-D-2229に準拠して、スチールコードを引き抜き、その時の引き抜き力を測定した。これを、初期接着性、耐熱老化接着性、および耐湿熱老化接着性のそれぞれにつき、比較例1の値を100として、指数表示した。この数値が大きい程、良好であることを示す。

## 初期接着性

前記加硫の直後に測定した。

## 耐熱老化接着性

前記加硫後、空气中、100℃、7日間の条件で老化させた後、室温で測定した。

## 耐湿熱老化接着性

前記加硫後、70℃、湿度95%の恒温恒湿槽に100時間放置した後、室温で測定した。

## 【0009】

## 【表1】

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
配合内容 (重量部)	天然ゴム	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック #1)	80	60	60	80	60	60
	酸化亜鉛	8	8	8	8	8	8
	老化防止剤 #2)	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤 #3)	1	1	1	1	1	1
	硫黄	5	5	5	5	5	5
	比較用接着促進剤 #4)					0.7	
	SX基含有有機化合物 #5)	2	2	2	2		
	ナフテン酸Mo	0.2		0.2			
	ネオデカン酸Mo		0.2				
	Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O	1	1				
引張試験	M <sub>100</sub> (MPa)	5.25	5.31	5.24	5.21	5.58	5.01
	E <sub>B</sub> (%)	310	308	312	302	309	320
接着試験	初期接着性	103	106	101	100	111	85
	耐熱老化接着性	107	103	106	100	80	80
	耐湿熱老化接着性	106	110	105	100	88	90

## 【0010】 \*1: N330

\*2: 大内新興化学工業株式会社製、商品名 ノクラック6C

N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

\*3: 大内新興化学工業株式会社製、商品名 ノクセラ

-DZ

N, N' -ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルス  
ルフエンアミド

\*4: ローヌプーラン社製、商品名 マノボンド C2  
2.5

\*5: ヘキサメチレン-1, 6-ビスチオ硫酸ナトリウ  
ム・二水和物

【0011】以上より、各実施例は、ゴム物性を低下さ  
せることなく、安定した接着性を高レベルで有すること

が分かる。

【0012】

【発明の効果】本発明によると、安全性、経済性の点の  
みならず、接着力の点でも、問題のない接着促進剤組成  
物およびこれを含有した接着性ゴム組成物を提供すること  
ができる。従って、本発明は、特に、黄銅めっきが施  
されたスチールコードと、該スチールコードのコーティ  
ングゴムとの接着促進において利用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 瑞穂

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式  
会社ジャバンエナジー内